

**JP1190647**

Publication Title:

**PRODUCTION OF ALDEHYDE AND EPOXIDE COMPOUND**

Abstract:

Abstract of JP1190647

PURPOSE: To efficiently produce both the title compounds, by oxidizing a compound containing an olefinic carbon-carbon double bond with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by using at least one of a heteropoly acid and salts thereof as a catalyst and a magnesium sulfate as a dehydrating agent. CONSTITUTION: A compound (e. g. cyclopentene or cyclohexene) containing an olefinic carbon-carbon double bond is oxidized with hydrogen peroxide in the presence of at least one of a heteropoly acid and salts of the heteropoly acid (especially hetero atom is P, A, S, B or Ge, poly atom is Mo, W, Nb or W and metallic salt of group I, II, III or VIII of the periodic table or organic salt of ammonium or amine is preferable) and magnesium sulfate to give an aldehyde and an epoxide compound (e.g. glutaraldehyde and cyclopentene oxide). The reaction rate can be improved under a mild condition and preparation of high-boiling diol as a by-product can be suppressed. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

---

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

## ⑯ 公開特許公報 (A)

平1-190647

⑤Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内整理番号	⑩公開 平成1年(1989)7月31日
C 07 C 47/12		8018-4H	
B 01 J 27/053		Z-6750-4G	
27/19		Z-6750-4G	
C 07 C 45/27			
C 07 D 301/12		7252-4C	
303/04		7252-4C	
// C 07 B 61/00	300		審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

④発明の名称 アルデヒドおよびエポキサイド化合物の製造方法

②特 願 昭63-12621

②出 願 昭63(1988)1月25日

⑦発明者 稲垣 裕之	埼玉県上福岡市西原1丁目5番地18 東燃上福岡寮
⑦発明者 中村 梢二	埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目4番2-242号
⑦発明者 西川 瑛一郎	埼玉県入間郡三芳町大字北永井862番地37
⑦発明者 今井 千裕	神奈川県横浜市緑区美しが丘4丁目49番地5
⑦発明者 御園生 誠	東京都板橋区高島平3丁目11番6-1003号
①出願人 東燃石油化学株式会社	東京都中央区築地4丁目1番1号
⑦代理人 弁理士 内田 明	外3名

## 明細書

## 1 発明の名称

アルデヒドおよびエポキサイド化合物の製造方法

## 2 特許請求の範囲

(1) ヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩の少なくとも1種類および硫酸マグネシウムの存在下で、オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物を過酸化水素で酸化することを特徴とするアルデヒドおよびエポキサイド化合物の製造方法。

## 3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩の少なくとも1種類と硫酸マグネシウムの存在下に、オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物と過酸化水素を反応させて対応するアルデヒドおよびエポキサイド化合物を併産する方法に関する。

従来の技術

アルデヒド類は各種化学製品の重要な中間原料であり、ある種のアルデヒド、例えばグルタルアルデヒドは、殺菌剤、皮なめし剤、マイクロカプセル硬化剤などの用途にも使用され、安価で効率のよい製造方法の開発が望まれている。

従来公知のアルデヒドの製法としては、オレフィンからジオールを合成し、これを酸化剤で酸化する方法、あるいは、オレフィンからオキシラン化合物(例えばシクロペンテンオキサイド)を得、これを酸化する方法などがあるが、反応経路の簡素化、あるいは、アルデヒド収率の改善、安全性等を考慮してオレフィンから直接製造するプロセスの研究も行われてきた。すなわち、オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物を原料としたアルデヒドの製造方法として、過酸化水素とモリブデン塩を必須成分とした過酸化水素による方法(特公昭51-28606号公報)、過酸化水素とタンクステン化合物を必須成分とした過酸化水素による方法(特開昭57-95921号公報)、

周期律表第4、第5及び第6周期のNb、Vb、Nb、Wb、およびV族の元素の化合物の1種以上を用いた、アルカリデンバーオキサイドによる方法(特開昭57-145826号公報)などがある。

また、本発明者らもヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸とホウ素、リン、ヒ素、アンチモンおよびビスマスから選ばれた元素の化合物の1種以上を必須成分とする過酸化水素による方法(特開昭61-289051号公報、同62-19548号公報)を提案している。

一方、エポキサイド類もアルコール、アルコールアミンおよびポリエーテルなどの合成の重要な中間原料であり、アルデヒド類とともに、安価で効率のよい製造方法の開発が望まれている。

従来公知のエポキサイドの製法としては、オレフィンを1,2-モリブドリン酸とセチルビリジウムクロリドなどの相間移動触媒および無水硫酸マグネシウムの存在下に、二相系において

オレフィンを過酸化水素との反応による方法(旭硝子工業技術奨励会研究報告44、77~81頁、1984年)、触媒の少なくとも一部として相間移動触媒を使用し、オレフィン類と過酸化水素の反応による方法(特開昭57-156475号公報)などがある。

#### 発明が解決しようとする課題

オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物を原料とした上記アルデヒドの製造方法は、共触媒として堿素化合物を使用する場合、多量の堿素化合物を必要とし、酸化剤として用いる過酸化水素中の水分あるいは、反応により生成する水分により触媒活性が著しく低下したり副生成物である1,2-ジオール、カルボン酸等が多いという問題がある。これに対し酸化剤としてアルカリデンバーオキサイドを用いる方法は上記水分等の問題はある程度解消されるが酸化剤が過酸化水素に比し、高価であり、工業的生産においては、必ずしも有利とは云えない。

また、ヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸とホ

ウ素、リン、ヒ素、アンチモンおよびビスマスから選ばれた化合物の1種以上を用いる方法は反応速度および選択性が著しく高められるものの副生物として高沸点物であるジオールが生成し、アルデヒドの分離精製操作を煩雑とする。

一方、オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物を原料とした上記エポキサイドの製造方法においては、本発明者らが上記に開示された方法でエポキサイド化合物の合成を再試したところ、反応速度が極めて遅く工業化レベルからかけ離れた結果であることを見出した。

また、従来、オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物から過酸化水素酸化によるアルデヒドおよびエポキサイド化合物の併産方法は知られていないかつた。

#### 課題を解決するための手段

#### 発明の要旨

本発明者は、ヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩を用いた反応系より反応により生成する水を連続的に除去すれば、ジオールの生成を抑

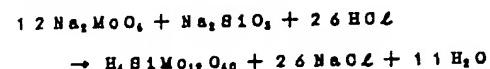
制でき、また反応速度も向上するものと考え、種々の脱水剤の存在下に反応を行つた。その結果系に硫酸マグネシウムを存在させると、ジオールの生成の抑制効果および反応速度の上昇効果のみならず、有用なアルデヒドおよびエポキサイド化合物が併産できることおよび該アルデヒドとエポキサイドの生成割合を必要に応じて、例えば、リンモリブドタンクステン酸触媒を用いた場合はそのモリブデンとタンクステンの比を変えることにより、制御できることを見出し本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明はヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩のうち少なくとも1種類および硫酸マグネシウムの存在下で、オレフィン性炭素・炭素二重結合を、特に分子中に1個有する化合物を過酸化水素で酸化することを特徴とするアルデヒドおよびエポキサイド化合物の製造方法に関するものである。

#### 触媒

本発明に使用される触媒の第1成分は、公知

のヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩の少なくとも1種類となる。特に好ましいヘテロポリ酸はヘテロ原子がP, As, Si, BあるいはGeでポリ原子がMo, W, Nb, Vおよびそれらの混合配位種であるケギン構造又はその類縁体のヘテロポリ酸である。また、ヘテロポリ酸塩は、上記ヘテロポリ酸の周期律表第Ⅰ族、第Ⅱ族、第Ⅲ族、第Ⅳ族の金属塩、およびアンモニウム、アミン等の有機塩基塩であり部分塩でもよい。ヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸塩は公知の方法で調製できる。例えば、ケギン(Keggin)構造のヘテロポリ酸は、モリブデン酸ナトリウム等のポリ原子の酸素酸塩とヘテロ原子の単純酸素酸、またはその塩を含む酸性水溶液を熱することにより得られる。



ヘテロポリ酸塩は、例えば遊離のヘテロポリ酸を所定量の塩基で中和することにより得られる。該塩基としてはアルカリ金属の炭酸塩、重碳酸

塩、アルコールあるいはビリジン、トリエチルアミン等の有機塩基類などがある。ヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸塩としては次のようなものが例示できる。

リンモリブデン酸、砒素モリブデン酸、ケイモリブデン酸、グルマノモリブデン酸、ホウモリブデン酸、リンモリブドタンクスチレン酸、リンモリブドバナジン酸、リンモリブドニオブ酸、リンモリブドタンクストニオブ酸、リンモリブドタンクストバナジン酸、砒素モリブドタンクスチレン酸、砒素モリブドバナジン酸、砒素モリブドニオブ酸、砒素モリブドタンクストニオブ酸、砒素モリブドタンクストバナジン酸、ケイモリブドタンクスチレン酸、ケイモリブドタンクストニオブ酸、ケイモリブドタンクストバナジン酸、グルマノモリブドタンクスチレン酸、グルマノモリブドタンクストバナジン酸、ホウモリブドタンクスチレン酸、ホウモリブドタンクストバナジン酸、ホウモリブドタンクストニオブ酸、リン

タンクスチレン酸、砒素タンクスチレン酸、ケイタンクスチレン酸、グルマノタンクスチレン酸、ホウタンクスチレン酸、リンタンクストバナジン酸、リンタンクストニオブ酸、砒素タンクストバナジン酸、砒素タンクストニオブ酸、ケイタンクストバナジン酸、ケイタンクストニオブ酸、グルマノタンクストバナジン酸、グルマノタンクストニオブ酸、ホウタンクストバナジン酸、ホウタンクストニオブ酸、リンバナジン酸、砒素バナジン酸、ケイバナジン酸、グルマノバナジン酸、ホウバナジン酸、リンニオブ酸、砒素ニオブ酸、ケイニオブ酸、グルマノニオブ酸、ホウニオブ酸およびこれらのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩、ベリリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩、銅塩、銀塩、亜鉛塩、カドミウム塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩、ルテニウム塩、ロジウム塩、パラジウム塩、白金塩等の金属塩あるいはアンモニウム塩、トリメチルアミン塩、トリエチル

アミン塩、ビリジン塩等の有機塩基塩等があげられる。ヘテロポリ酸塩を触媒として用いる場合、予め別途ヘテロポリ酸と塩基より調製したものを使用する他、反応系へヘテロポリ酸と塩基を加えて、該反応器中でヘテロポリ酸塩として使用することもできる。

ヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸塩は結晶水を含有したまま用いてもよいが、加熱等により結晶水の一部または全部を除いて使用する方が好ましい。本発明の触媒の第1成分の使用量は広範囲に変えられるが、一般には、原料のオレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物1モルに対して、 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ モルの範囲である。

また第2成分として用いられるホウ素、リン、ヒ素、アンチモンおよびビスマスより選択された元素の化合物は、例えば次のようなものである。

ホウ素化合物は酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸

塩、ホウ酸エステル、ハロゲン化ホウ素、リン酸ホウ素、およびホウ素錯化合物等であり、無水ホウ酸、メタホウ酸、正ホウ酸、正ホウ酸ナトリウム、メタホウ酸ナトリウム、正ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸マグネシウム、正ホウ酸カルシウム、正ホウ酸亜鉛、正ホウ酸アルミニウム、トリメチルホウ酸、トリエチルホウ酸、トリフエニルホウ酸、トリメチルボロキシン、トリエチルボロキシン、トリブチルボロキシン、三フッ化ホウ素およびこれらのジメチルエーテラート、ジエチルエーテラート、フェノラート、アセテートなどが例示でき、無水ホウ酸、メタホウ酸、正ホウ酸、三フッ化ホウ素が特に好ましい。

リン化合物は酸化リン、リンの酸素酸、リンの酸素酸塩およびエステル、ハロゲン化リン、リン化物およびリン錯化合物等であり五酸化リン、三酸化リン、正リン酸、ピロリン酸、メタリン酸、正亜リン酸、ピロ亜リン酸、ポリメタリン酸、ポリメタ亜リン酸、モノ過リン酸、ジ

過リン酸、正リン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、正リン酸マグネシウム、ピロリン酸マグネシウム、メタリン酸マグネシウム、亜リン酸マグネシウム、正リン酸カルシウム、ピロリン酸カルシウム、メタリン酸カルシウム、亜リン酸カルシウム、正リン酸ビスマス、正リン酸亜鉛、正リン酸アルミニウム、トリメチル正リン酸、トリエチル正リン酸、トリメチルホスフイン、トリエチルホスフイン、トリフエニルホスフイン、五塩化リンなどが例示でき、五酸化リン、三酸化リン、正リン酸、ピロリン酸が特に好ましい。

ヒ素化合物は酸化ヒ素、ヒ酸、ヒ酸塩およびエステル、ハロゲン化ヒ素、ヒ化物およびヒ素錯化合物等であり、これらの化合物としては、三酸化ヒ素、五酸化ヒ素、亜ヒ酸、ヒ酸、亜ヒ酸ナトリウム、ヒ酸ナトリウム、亜ヒ酸マグネシウム、ヒ酸マグネシウム、亜ヒ酸カルシウム、ヒ酸カルシウム、トリメチルヒ酸、トリエチル

ヒ酸、トリメチルアルシン、トリエチルアルシン、トリフエニルアルシン、三塩化ヒ素などであり、三酸化ヒ素、五酸化ヒ素、亜ヒ酸、ヒ酸が特に好ましい。

アンチモン化合物は、酸化アンチモン、アンチモン酸、アンチモン酸塩およびエステル、ハロゲン化アンチモン、アンチモン化物、アンチモン塩およびアンチモン錯化合物等であり、これらの化合物としては、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、亜アンチモン酸、アンチモン酸、亜アンチモン酸ナトリウム、アンチモン酸ナトリウム、亜アンチモン酸マグネシウム、アンチモン酸マグネシウム、アンチモン酸カルシウム、アンチモン酸カルシウム、三フッ化アンチモン、五フッ化アンチモン、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、亜ヒ酸アンチモン、ヒ酸アンチモン、リン酸アンチモン、テトラメチルビスマチン、テトラエチルビスマチン、トリフエニルビスマチン、テトラフエニルビスマチンなどであり、三酸化アン

チモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、亜アンチモン酸が特に好ましい。

ビスマス化合物としては酸化ビスマス、ビスマス酸、ビスマス酸塩およびエステル、ハロゲン化ビスマス、ビスマス化物、ビスマス塩およびビスマス錯化合物等であり、これらの化合物としては三酸化ビスマス、五酸化ビスマス、ビスマス酸、亜ビスマス酸、ビスマス酸ナトリウム、三フッ化ビスマス、五フッ化ビスマス、三塩化ビスマス、トリメチルビスマチン、トリエチルビスマチン、トリフエニルビスマチン、炭酸ビスマス、リン酸ビスマス、亜ヒ酸ビスマス、ヒ酸ビスマスなどであり、五酸化ビスマス、ビスマス酸、亜ビスマス酸、三酸化ビスマスが特に好ましい。

上記第2成分の使用量は、一般に原料オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物1モルに対し $1.0 \times 10^{-1} \sim 5$ モル好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0$ モルである。

#### 硫酸マグネシウム

本発明に用いるマグネシウムは一般式  $MgSO_4 \cdot nH_2O$  (式中、nは0～6の整数)で表わされる化合物である。その使用量は、反応で生成する水を含む反応系中の水の量と硫酸マグネシウムの結晶水の量に応じて変えるが、使用される過酸化水素に対してはn=0のとき一般に0.01倍モル以上、好ましくは0.01～2.0倍モルの範囲とする。硫酸マグネシウムが、添加する過酸化水素に対して0.01倍モル未満であるとエポキサイド化合物の収率が極端に低下し、また2.0倍モルを越える場合特に好ましい結果を与える経済的に不利となりいずれも好ましくない。

また硫酸マグネシウムの添加量によつてもアルデヒドとエポキサイドの生成割合を制御できる。

#### 溶媒

本発明の方法において好ましく用いられる溶媒としては、カルボン酸、リン酸、スルホン酸、fosfophin酸、fosfatin酸およびそれらの

エステル、酢酸およびアルコールであり、例えば、エチルアセテート、ブチルアセテート、アミルアセテート、ヘキシリアセテート、オクチルアセテート、エチルプロピオネート、ブチルプロピオネート、トリプチルfosfate、トリオクチルfosfate、メタンホスホン酸ジメチルエステル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等である。

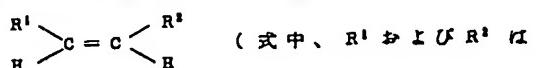
#### 過酸化水素

本発明の方法は水の存在下でも行い得るが、非水系の方がより好ましい。すなわち、無水の過酸化水素が好ましいが、水溶液として入手した場合は、有機溶剤により抽出するなどして水分を減少あるいは除去するのが好ましい。過酸化水素の使用量は、一般に原料のオレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物1モルに対して0.1～1.0モル、好ましくは0.2～2モルの範囲である。

#### オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物

本発明に用いるに好適なオレフィン性炭素・

#### 炭素二重結合を有する化合物は一般式：



各々水素、フェニル基、又はハロゲン、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルコキシ基、ニトリル基等の置換基を有するフェニル基又はC<sub>1</sub>～C<sub>11</sub>の直鎖もしくは分岐のアルキル基か、あるいはハロゲン、水酸基、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、ニトリル基、シクロアルキル基、芳香族残基で置換された直鎖もしくは、分岐のアルキル基である。さらに、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は互いに結合しシクロオレフィンのような環状化合物を形成しうる)で表わされる化合物である。

直鎖もしくは分岐のアルキル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、ノーブチル、イソブチル、tert-ブチル、ベンチル、ヘキシリ、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、ベンタデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、およびこれらの異性体である。この中で特にC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基がよく使用

される。

置換された直鎖もしくは分岐のアルキル基の例としてはクロロメチル、β-クロロエチル、2-(β-エチル)-ヘキシリ、2-4-ジイソプロピル、ヒドロキシメチル、β-ヒドロキシエチル、ロ-ヒドロキシヘキシリ、2-ヒドロキシメチルヘキシリ、β-メトキシエチル、3-ブロボキシプロピル、ロ-ヘキソキシメチルヘキシリ、2-4-6-トリメトキシヘキシリ、2-(メトキシメチル)-ブロピル、カルボメトキシメチル、3-(カルボプロボキシ)-ブロピル、3-(カルボメトキシ)-ヘキシリ、β-シアノエチル、2-(β-シアノエチル)-ブロピル、ロ-シアノヘブチルおよびロ-シアノオクチル、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェニル-tert-ブチル、ロ-フェニルヘキシリなどである。

置換基を有するフェニル基の例としては、4-クロロフェニル、2,4-ジクロロフェニル、4-メトキシフェニル、4-クロロ-2-メト

キシフエニル、~~テトロボキシフエニル~~、4-tert.-ブトキシフエニル、4-ローヘキソキシルフエニル、4-シアノフェニル、4-シアノ-3,5-ジメチルフエニルなどがあげられる。

オレフィンおよび上記置換基を有するオレフィン性化合物の例を挙げれば次の通りである：エチレン、プロピレン、1-ブチレン、2-ブチレン、イソブチレン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、3-ヘプテン、1-オクテン、ノネン、1-デセン、2-デセン、1-ウンデセン、4-ウンデセン、5-デセン、2・5-ジメチル-3-ヘキセン、2・2・5・5-テトラメチル-3-ヘキセンおよび8-ヘキサデセン、1・4-ジフルオロ-2-ブチレン、1・2-ジトリフルオロメチルエチレン、3-クロロ-1-プロピレン、4-クロロ-1-ブチレン、3-クロロ-2-ブチレン、1・4-ジクロロ-2-ブテン、1・1・4・4-テトラクロロ-2-ブテン、6-クロロ-1-ヘキセン、

1-6 - ジク - 3 - ヘキセン、7 - クロロ -  
1 - ヘブテン、7-6 - ジクロロ - 2 - ヘブテン、  
1-7 - クロロ - 3 - ヘブテン、3-5-7 - トリク  
ロロ - 1 - オクテン、1-8 - ジクロロ - 4 - オ  
クテン、1-2 - ジシクロ・ブチルエチレン、1-2  
- ジシクロヘキシルエチレン、1-2 - ジシクロ  
ベンチルエチレン、1-2 - ジシクロドデシルエ  
チレン、3 - ヒドロキシ - 1 - プロパン、1-6  
- ジヒドロキシ - 3 - ヘキセン、3 - メトキシ  
- 1 - プロパン、1-4 - ジメトキシ - 1 - プテ  
ン、1-6 - ジメトキシ - 3 - ヘキセン、1-6 -  
ジプロポキシ - 3 - ヘキセン、1-10 - ジメト  
キシ - 5 - デセン、1-10 - ジカルボヘキソキ  
シ - 5 - デセン、1-4 - ジカルボメトキシ - 2  
- ブテン、1-8 - ジカルボメトキシ - 4 - オク  
テン、1-8 - ジカルボエトキシ - 4 - オクテン、  
1-8 - ジカルボメトキシ - 2-7 - ジシクロヘキ  
シル - 4 - オクテン、1-4 - ジシアノ - 2 - ブ  
テン、1-6 - ジシアノ - 3 - ヘキセン、1 - シ  
アノ - 3 - ベンテン、2 - シアノ - 3 - ベンテ

ン、フェニルエチレン、1・2-ジフェニルエチレン、1・4-ジフェニル-2-ブテン、1・2-ジ-(p-クロロフェニル)-エチレン、1・2-ジ-(p-メトキシフェニル)-エチレン、1・2-ジ-(p-フルオロフェニル)-エチレン、1・2-ジ-(2・4-ジメチルフェニル)-エチレン、1・2-ジ-(p-シクロヘキシルフェニル)-エチレン、1・2-ジ-(2-クロロ-4-tert-ブチルフェニル)-エチレン、1・2-ジ-(1-tert-ブチルフェニル)-エチレン、1・4-ジビニルベンゼン、2・4-ジビニルベンゼン、p-クロロフェニルエチレンおよびp-フルオロフェニルエチレン、1-フェニル-2-ブテン、1-フェニル-3-ブテン、シクロベンテン、3-クロロ-1・2-シクロベンテン、3・5-ジクロロ-1・2-シクロベンテン、4-ヒドロキシ-1・2-シクロベンテン、3・5-ジメチル-1・2-シクロベンテン、3・5-ジエチル-1・2-シクロベンテン、4-イソプロピル-1・2-シクロベンテン、4-tert.

ヘキセン、4-クロロ-1-2-シクロヘキセン、5-クロロ-1-2-シクロヘキセン、4-5-ジクロロ-1-2-シクロヘキセン、3-ヒドロキシ-1-2-シクロヘキセン、3-5-ジヒドロキシ-1-2-シクロヘキセン、3-メチル-1-2-シクロヘキセン、4-メチル-1-2-シクロヘキセン、5-エチル-1-2-シクロヘキセン、3-5-ジイソブロビル-1-2-シクロヘキセン、4-5-ジエトロヘキシル-1-2-シクロヘキセン、4-フエニル-1-2-シクロヘキセン、4-5-ジフエニル-1-2-シクロヘキセン、4-( $\beta$ -クロロフエニル)-1-2-シクロヘキセン、3-メトキシ-1-2-シクロヘキセン、4-エトキシ-1-2-シクロヘキセン、5-イソプロポキシ-1-2-シクロヘキセン、4-ヘキソキシ-1-2-シクロヘキセン、4-( $\beta$ -シアノエチル)-1-2-シクロヘキセン、シクロヘプテン、3-メチル-1-2-シクロヘプテン、3-7-ジメチル-1-2-シクロヘプテン、4-5-6-トリメチル-1-2-シクロヘプテン、

5-イソブロ-1-2-シクロヘプテン、5-tert-ブチル-1-2-シクロヘプテン、3-クロロ-シクロヘプテン、4-( $\beta$ -クロロエチル)-1-2-シクロヘプテン、4-6-ジクロロ-1-2-シクロヘプテン、5-ヒドロキシ-1-2-シクロヘプテン-4-5-ジヒドロキシ-1-2-シクロヘプテン、3-フエニル-1-2-シクロヘプテン、5-フエニル-1-2-シクロヘプテン、4-5-ジ-[( $\beta$ -tert-ブチル)-フエニル]-1-2-シクロヘプテン、3-メトキシ-1-2-シクロヘプテン、5-メトキシ-1-2-シクロヘプテン、3-ブロボキシ-1-2-シクロヘプテン、5-tert-ブトキシ-1-2-シクロヘプテン、3-カルボメトキシ-1-2-シクロヘプテン、4-カルボメトキシ-1-2-シクロヘプテン、3-1-ジカルボメトキシ-1-2-シクロヘプテンおよび5-( $\beta$ -カルボメトキシ)-エチル-1-2-シクロヘプテンなどである。

#### 反応条件

本発明の方法は-40℃～80℃、特に好ましくは0℃～60℃の温度範囲で行う。圧力は他の条件(温度、溶媒など)により決定するが反応に重大な影響はない。反応時間は、原料、反応温度、触媒量などにより異なるが一般に短時間でよく、回分法、連続法いずれでも行うことができる。また反応終了後の反応混合物中のアルデヒドおよびエポキサイドは公知の方法、例えば蒸留等により分離できる。

#### 発明の効果

本発明に係るアルデヒドおよびエポキサイド化合物の製造方法においては、従来より温かく条件で反応速度を向上させることができるとともに、高沸点物であるジオールの副生を抑制できる。

さらに、ヘテロポリ酸触媒のポリ原子の配位比および/または硫酸マグネシウムの添加量によりアルデヒドとエポキサイドの生成比率を任意に制御することができる。

また本発明に係るアルデヒドおよびエポキサ

イド化合物の製造方法では、過酸化水素および硫酸マグネシウム等の安価な試薬を用いかつ温かく条件下で効率よく製造することが可能である。

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中の量はとくに断わりがない限り重量基準である。

また、実施例において、生成物の分析は全て珪藻土粗体に15%ノニルフエノオキシポリ(エチレンオキシ)エタノールを支持した3mmのカラムを用い、ブチルアセテートを内部標準としたガスクロマトグラフ分析により行つた。

#### 実施例1

##### リンモリブドタンクス滕酸(H<sub>3</sub>PMo<sub>8</sub>W<sub>6</sub>O<sub>40</sub>)・触媒の調製

Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O(小宗化学薬品製)8.2gを200mlの水に溶解し、さらにNa<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O(小宗化学薬品製)4.51gおよびNa<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>・

$2\text{H}_2\text{O}$  (小宗化品製) 33.0 g を加えて溶解した。攪拌しながら 80°C に 2~3 時間保つた後、ロータリーエバボレーターにて溶液を 80°C に濃縮した。80°C にて 24% HCl 水溶液を 100 mL 廉下すると液は黄色を呈した。次いで溶液を室温に冷却し、生成する沈殿物を沪過せずに、エーテル抽出を行い  $\text{H}_3\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}$  触媒 9.51 g を得た。

#### オレフィンの酸化反応

攪拌機および逆流冷却器を備えた 200 mL ガラス製反応器にシクロペンタン 14.4 g と上記で調製した  $\text{H}_3\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}$  0.035 g およびリン酸 0.14 g ならびに無水硫酸マグネシウム 4.0 g (このうち 1.6 g は過酸化水素を含むトリプチルfosfエート溶液中の微量の水分を脱水するのに必要な量、以下同様) を加えた後、45°C に昇温し、攪拌しながら過酸化水素 1.18% を含むトリプチルfosfエート溶液 4.03 g を 20 分間にわたり滴下した。さらに 45°C で 6 時間攪拌した後、反応液をガスクロマトグラ

シクロペンタンに代えてステレン 21.5 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして、触媒調製およびステレンの酸化反応を行つた。

その結果、反応液中には 4.4% のベンズアルデヒドおよび 24% のステレンオキサイドが存在した。生成したベンズアルデヒドおよびステレンオキサイドは原料ステレンに対し、それぞれ 1.22 モル% および 8.0 モル% に相当する。

#### 比較例 1

無水硫酸マグネシウムを加えない以外は実施例 1 と同様にして、触媒調製およびシクロペンタンの酸化反応を行つた。

その結果、反応液中には 8.6% のグルタルアルデヒドと 0.4% のシクロペンタンオキサイドおよび 4.6% の 1,2-シクロペンタンジオールが存在した。生成したグルタルアルデヒドおよびシクロペンタンオキサイドは原料シクロペンタンに対し、それぞれ 2.17 モル% および 1.3 モル% に相当する。

#### 実施例 4~5

#### フで分析し

その結果、該液中には 7.4% のグルタルアルデヒドと 5.7% のシクロペンタンオキサイドおよび 2.2% の 1,2-シクロペンタンジオールが存在した。生成したグルタルアルデヒドおよびシクロペンタンオキサイドは原料シクロペンタンに対し、それぞれ 1.83 モル% および 1.67 モル% に相当する。

#### 実施例 2

シクロペンタンに代えてシクロヘキセン 17.2 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして、触媒調製およびシクロヘキセンの酸化反応を行つた。

その結果、反応液中には 6.4% の 1,6-ヘキサンジオールと 4.7% のシクロヘキセンオキサイドおよび 1.5% の 1,2-シクロヘキサンジオールが存在した。生成した 1,6-ヘキサンジオールおよびシクロヘキセンオキサイドは原料シクロヘキセンに対し、それぞれ 1.67 モル% および 1.47 モル% に相当する。

#### 実施例 3

無水硫酸マグネシウムの添加量を変えた以外は実施例 1 と同様にして、触媒調製およびシクロペンタンの酸化反応を行つた。

結果を表 1 に示す。

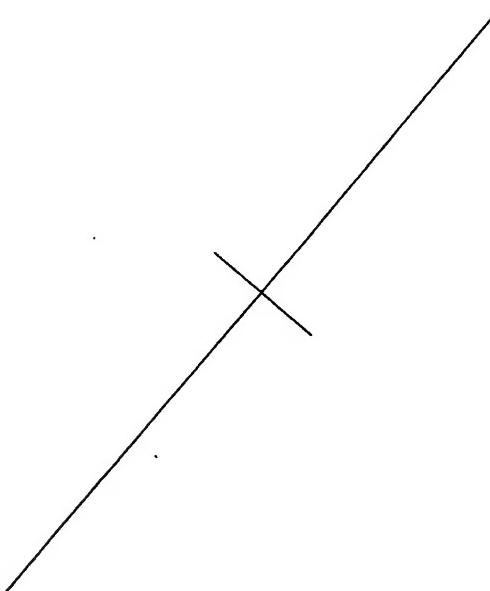


表 1

	リンモリブド タンクスチレン酸	反応液中の濃度(%)	シクロベンテンに対する吸率(モル%)		反応液中の濃度(%)	シクロベンテンに対する吸率(モル%)	
			無水MgSO <sub>4</sub> 添加量(g)	シクロベン トナオキサイド グルタルア ルヒド		無水MgSO <sub>4</sub> 添加量(g)	シクロベン トナオキサイド グルタルア ルヒド
実施例 6	H <sub>3</sub> PMo <sub>11</sub> O <sub>40</sub>	9.1	0.5	1.3	2.26	1.6	シクロベン トナオキサイド グルタルア ルヒド
実施例 7	H <sub>3</sub> PMo <sub>11</sub> W <sub>0.0</sub> O <sub>40</sub>	7.7	1.1	0.5	1.90	3.3	
実施例 8	H <sub>3</sub> PMo <sub>10</sub> W <sub>1</sub> O <sub>40</sub>	8.9	2.0	1.1	2.20	4.0	
実施例 9	H <sub>3</sub> PMo <sub>9</sub> W <sub>2</sub> O <sub>40</sub>	8.8	2.0	1.6	2.17	4.0	
実施例 10	H <sub>3</sub> PMo <sub>8</sub> W <sub>3</sub> O <sub>40</sub>	4.2	2.5	1.1	1.03	2.80	
実施例 11	H <sub>3</sub> PW <sub>11</sub> O <sub>40</sub>	3.2	3.5	1.2	0.0	1.04	

表 2

リンモリブド タンクスチレン酸	反応液中の濃度(%)	シクロベンテンに対する吸率(モル%)		反応液中の濃度(%)	シクロベンテンに対する吸率(モル%)	
		シクロベン トナオキサイド グルタルア ルヒド	シクロベン トナオキサイド グルタルア ルヒド		シクロベン トナオキサイド グルタルア ルヒド	シクロベン トナオキサイド グルタルア ルヒド
実施例 6	H <sub>3</sub> PMo <sub>11</sub> O <sub>40</sub>	9.1	0.5	1.3	2.26	1.6
実施例 7	H <sub>3</sub> PMo <sub>11</sub> W <sub>0.0</sub> O <sub>40</sub>	7.7	1.1	0.5	1.90	3.3
実施例 8	H <sub>3</sub> PMo <sub>10</sub> W <sub>1</sub> O <sub>40</sub>	8.9	2.0	1.1	2.20	4.0
実施例 9	H <sub>3</sub> PMo <sub>9</sub> W <sub>2</sub> O <sub>40</sub>	8.8	2.0	1.6	2.17	4.0
実施例 10	H <sub>3</sub> PMo <sub>8</sub> W <sub>3</sub> O <sub>40</sub>	4.2	2.5	1.1	1.03	2.80
実施例 11	H <sub>3</sub> PW <sub>11</sub> O <sub>40</sub>	3.2	3.5	1.2	0.0	1.04

## 実施例 6 ~ 11

触媒調製において原料である H<sub>3</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O および H<sub>3</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O の加える量を変えた以外は実施例 1 と同様にして Mo と W の比を変えた種々のリンモリブドタンクスチレン酸触媒を調製した。調製した触媒を用いて実施例 9 および 14 においてはその使用量を実施例 1 の 10 倍モルとした以外は、実施例 1 と同様にしてシクロベンテンの酸化反応を行つた。

結果を表 2 に示す。

## 比較例 2 ~ 8

無水硫酸マグネシウムに代えて、種々の脱水剤を 4.0 g 使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、触媒調製およびシクロベンテンの酸化反応を行つた。ゼオライト 3A および中性活性アルミナは西尾工業(株)製のものを用いた。シリカゲルはケイ酸メタル 4.0 g および水 9.0 g をそれぞれ三角フラスコにとり 80°C に昇温後、両者を混合攪拌しグル化させ、次いで減圧下で乾燥して電気炉で 350°C にて 4 時間焼成したもの用いた。高吸水性樹脂は三洋化成(株) 製商品名サンウェットを用いた。

結果を表 3 に示す。

表 3

脱水剤	反応液中の濃度(%)	シクロヘンテンに対する収率(モル%)	
		シクロヘンテン(モル%)	シクロヘンテン(モル%)
グルタルアルデヒド	シクロヘンテン(モル%)	1.2-シクロヘンテン(モル%)	シクロヘンテン(モル%)
比較例2	ゼオライト3A	0	0
比較例3	シリカゲル	9.0	0.3
比較例4	高吸水性樹脂	0	0
比較例5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.1	0.6
比較例6	MgO	0	0
比較例7	MgCl <sub>2</sub>	0.1	0
比較例8	中性活性アルミニナ	4.6	0.9
		0.1	1.17
		2.6	

表 4

ヘテロポリ酸 添加量 (%)	反応液中の濃度(%)	シクロヘンテンに対する収率(モル%)	
		シクロヘンテン (モル%)	1,2-シクロヘンテン (モル%)
実施例 H <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Mo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 0.53	4.6	3.4	1.3
実施例 H <sub>3</sub> PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> O <sub>10</sub> 0.53	3.3	1.0	0.9
実施例 NaH <sub>2</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 0.53	5.9	1.3	0.6
実施例 1.4	0.53		

## 比較例 9

リンモリブドタンクステン酸触媒を加えない以外は実施例1と同様にして、シクロヘンテンの酸化反応を行つた。

その結果、反応液中には0.7%のグルタルアルデヒドと0.3%のシクロヘンテンオキサイドおよび0.7%の1,2-シクロヘンタンジオールが存在した。生成したグルタルアルデヒドおよびシクロヘンテンオキサイドは原料シクロヘンテンに対し、それぞれ2.0モル%および0.5モル%に相当する。

## 実施例 1.2～1.4

リンモリブドタンクステン酸に代えて、種々のヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩触媒を使用した以外は実施例1と同様にしてシクロヘンテンの酸化反応を行つた。

結果を表4に示す。

## 実施例 1.5

リン酸を加えなかつたことおよびリンモリブドタンクステン酸触媒の添加量を0.53%としたこと以外は実施例1と同様にして、触媒調製およびシクロヘンテンの酸化反応を行つた。

その結果、反応液中には4.4%のグルタルアルデヒドと3.6%のシクロヘンテンオキサイドおよび1.5%の1,2-シクロヘンタンジオールが存在した。生成したグルタルアルデヒドおよびシクロヘンテンオキサイドは原料シクロヘンテンに対し、それぞれ1.12モル%および1.07モル%に相当する。

## 実施例 1.6

リン酸に代えて、三酸化チタニウム(  $TiO_2$  ) 0.4%を使用した以外は実施例1と同様にして、触媒調製およびシクロヘンテンの酸化反応を行つた。

その結果、反応液中には4.0%のグルタルアルデヒドと3.3%のシクロヘンテンオキサイドおよび1.8%の1,2-シクロヘンタンジオール

が存在した。生成するグルタルアルデヒドおよびシクロベンテンオキサイドは原料シクロベンテンに対し、それぞれ 1.02 モル分および 0.99 モル分に相当する。

#### 比較例 10

リンモリブドタンクス滕酸 ( $H_8PMo_9W_6O_{40}$ ) 8.2 g を 50°C の蒸留水に溶かし攪拌しながらセチルビリジニウムクロリド ( $C_8H_8N(CH_3)_3\cdot CH_3Cl$ ) を当量、すなわち 5.0 g 含む水溶液 200 mL を加えた。常温でさらに 1 時間攪拌の後、吸引沪過し、数回温水で洗浄し、真空乾燥することによりリンモリブドタンクス滕酸のセチルビリジニウム塩を調製した。

実施例 1 と同様の反応器にリンモリブドタンクス滕酸のセチルビリジニウム塩 0.15 g、シクロベンテン 9.7 g、クロロホルム 80.7 g さらに無水硫酸マグネシウム 3 g を加え、45°C で攪拌しながら 31% 過酸化水素水を 20 分かけて滴下した。さらに 45°C で 6 時間攪拌しつづけた後、反応液をガスクロマトグラフで分

析したところ、アルデヒド、オキサイド、ジオール等の生成物は検出されなかつた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**